

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類7</b> <b>D06M 13/144</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO00/52251</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 2000年9月8日(08.09.00)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP00/01170 <b>(22) 国際出願日</b> 2000年2月29日(29.02.00) <b>(30) 優先権データ</b> 特願平11/57100 1999年3月4日(04.03.99) JP <b>(71) 出願人</b> (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人</b> (米国についてののみ) 佐藤数行(SATO, Kazuyuki)(JP/JP) 森田正道(MORITA, Masamichi)(JP/JP) 山口史彦(YAMAGUCHI, Fumihiko)(JP/JP) 久保元伸(KUBO, Motonobu)(JP/JP) 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP) <b>(74) 代理人</b> 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)		<b>(81) 指定国</b> JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  <b>添付公開書類</b> 国際調査報告書
<b>(54) Title: SURFACE-TREATING AGENT COMPRISING INORGANIC/ORGANIC HYBRID MATERIAL</b>  <b>(54) 発明の名称</b> 無機・有機ハイブリッド材料からなる表面処理剤  <b>(57) Abstract</b> A surface-treating agent which (1) when applied to carpeting fibers, gives treated fibers having a stain blocking property of 8 or higher in a stain blocking test in accordance with AATCC-TM-175-1993 and which (2) has a Knoop hardness (KH) of 5 or higher. The surface-treating agent comprises (A) a metal alkoxide, (B) a fluorine compound having a functional group reactive with the metal alkoxide, and (C) a reactive polymer having a group reactive with the work to be treated.		

(57)要約

カーペット用繊維に処理した際に、処理繊維が(1) AATCC-TM-17  
5-1993に準じたステインブロック試験において、ステインブロック性が8  
以上、および(2) 表面処理剤のヌープ硬度(KH)が5以上の特性を有する表  
面処理剤を提供する。(A) 金属アルコキシド、(B) 金属アルコキシドと反応  
する官能基を有する含フッ素化合物、および(C) 被処理物と反応する反応基を  
有する反応性基含有ポリマーからなる表面処理剤を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## 無機・有機ハイブリッド材料からなる表面処理剤

5      技術分野

本発明は、繊維製品などの被処理物品に優れたステインブロック性を与える無機・有機ハイブリッド材料からなる表面処理剤に関する。

背景技術

従来、繊維製品(例えば、カーペット)に撥水性、撥油性および防汚性を付与するために、種々の防汚加工剤が提案されている。USP 4 9 2 5 9 0 6、USP 5 0 1 5 2 5 9、USP 5 2 2 3 3 4 0 にはカルボン酸を含む共重合体からなる防汚加工剤が、撥水性、撥油性および防汚性を付与することが開示されている。しかし、これらの共重合体ではクリーニング後の撥水性、撥油性は維持されるが、ステインブロック性および防汚性が不十分である。

15      発明の要旨

本発明の目的は、クリーニング前後に十分な撥水撥油性、ステインブロック性および防汚性を維持する耐久性を与える処理剤を提供することにある。

本発明は、カーペット用繊維に処理した際に、処理繊維が下記特性(1)および(2)を有する表面処理剤：

20      (1) AATCC-TM-175-1993に準じたステインブロック試験において、ステインブロック性が8以上、

(2) 表面処理剤のヌープ硬度(KH)が5以上を提供する。

本発明は、

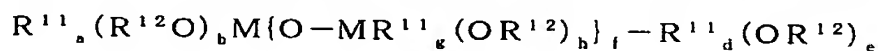
25      (A) 金属アルコキシド、  
(B) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物、および  
(C) 被処理物と反応する反応基を有する反応性基含有ポリマー  
からなる表面処理剤を提供する。

さらに、本発明は、

- (A) 金属アルコキシド、  
 (B) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物、および  
 (C) 被処理物と反応する反応基を有する反応性基含有ポリマー  
 からなる無機・有機ハイブリッド材料用組成物を提供する。

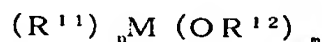
## 5 発明の詳細な説明

金属アルコキシド (A) は、加水分解重合性有機金属化合物であり、少なくとも 1 つのアルコキシ基を有する。金属アルコキシド (A) は、例えば、一般式：



[式中、それぞれの  $R^{11}$  はメタクリロキシ基、アクリロキシ基、ビニル基含有有機基、アルキル基、ビニル基、アリール基、またはエポキシ基含有有機基を表し、それぞれの  $R^{12}$  はアルキル基、アルコシアルキル基、またはアリール基を表し、 $a$  は 0～3、 $b$  は 0～4、 $a+b=2\sim4$ 、 $d$  は 1 または 0、 $e$  は 1 または 0、 $d+e=1$ 、 $f$  は 0～10、例えば 0～4、 $g$  は 0～3、 $h$  は 0～3、 $g+h=1\sim3$  であり、 $b$ 、 $e$  および  $h$  の少なくとも 1 つが 1 以上である。]  
 15 で示される化合物であってよい。

金属アルコキシド (A) は、例えば、一般式：



[式中、 $R^{11}$  はメタクリロキシ基、アクリロキシ基、ビニル基含有有機基、アルキル基、ビニル基、アリール基、またはエポキシ基含有有機基を表し、 $R^{12}$  はアルキル基、アルコシアルキル基、またはアリール基を表し、 $m$  は 2～5、特に 3 または 4、 $n$  は 0～2、特に 0 または 1、 $m+n=3\sim5$ 、特に 4 である。]  
 20 で示される化合物であってよい。

金属アルコキシド (A) のアルコキシ基数は 1～12、例えば 1～4 であってよい。  
 25

アルキル基 ( $R^{11}$  および  $R^{12}$ ) の炭素数は、例えば 1～6 である。アリール基の炭素数は例えば 6～18 である。ビニル基含有有機基およびエポキシ基含有有機基の炭素数は、例えば、2～6 である。ビニル基含有有機基の例は、ビニル基などである。エポキシ基含有有機基の例は、グリシジル基などである。アルコ

キシアルキル基において、アルコキシ基の炭素数は例えば1～6であり、アルキル基の炭素数は1～6であってよい。

M (金属) の例は、ケイ素 (Si)、チタン (Ti)、アルミニウム (Al)、ジルコニウム (Zr)、スズ (Sn) および鉄 (Fe) である。

5 金属アルコキシド (A) の例は、

テトラエトキシラン  $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4]$  (4官能)

メチルトリエトキシラン  $[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$  (3官能)

ジメチルジエトキシラン  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]$  (2官能)

トリメチルエトキシラン  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_3]$  (1官能)

10 エトキシロキサンオリゴマー  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-\{\text{O}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\}_n-(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]$   
( $n=1\sim4$ ) (6～12官能)

である。

金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物 (B) は、例えば、



15 [式中、Rfはフルオロアルキル基を表し、

Xはカルボキシル基もしくはスルホン酸基またはその塩、水酸基、エポキシ基、リン酸基、アルコキシシラン基、ハロゲン化シリル基、イソシアネートおよびブロックされたイソシアネート基からなる群から選択された反応性基を表す。]  
で示される化合物である。

20 Rf基の炭素数は、炭素数3～21、特に7～17であってよい。

Rf基 (フルオロアルキル基) は  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2-$  ( $n\geq 0$ ) であってよい。含フッ素化合物 (B) は、特に  $\text{Rf}-\text{OH}$  または  $\text{Rf}-\text{Si}(\text{OR}^{21})_3$  [ただし、それぞれの  $\text{R}^{21}$  は独立的に  $\text{C}_{1-20}$  アルキル基である。] であってよい。

25 含フッ素化合物は (B) は、シラン、アルコール、クロロシラン、エポキシ、リン酸エステルであってよい。

含フッ素化合物 (B) の例は、次のとおりである。

2-パーフルオロオクチルエチルトリエトキシラン  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、

2-パーフルオロデシルエチルトリエトキシラン  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、

- 2-ハーフフルオロトデシルエチルトリエトキシシラン  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、  
 2-ハーフフルオロテトラデシルエチルトリエトキシシラン  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、  
 2-ハーフフルオロオクチルエタノール  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ 、  
 2-ハーフフルオロデシルエタノール  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ 、  
 5 2-ハーフフルオロトデシルエタノール  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ 、  
 2-ハーフフルオロテトラデシルエタノール  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ 、  
 2-ハーフフルオロオクチルエチルトリクロロシラン  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCl}_3]$ 、  
 2-ハーフフルオロデシルエチルトリクロロシラン  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCl}_3]$ 、  
 2-ハーフフルオロトデシルエチルトリクロロシラン  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCl}_3]$ 、  
 10 2-ハーフフルオロテトラデシルエチルトリクロロシラン  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCl}_3]$ 、  
 3-ハーフフルオロオクチル-1, 2-エポキシプロパン  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3-\text{Gly}]$ 、  
 3-ハーフフルオロデシル-1, 2-エポキシプロパン  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4-\text{Gly}]$ 、  
 3-ハーフフルオロトデシル-1, 2-エポキシプロパン  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5-\text{Gly}]$ 、  
 3-ハーフフルオロテトラデシル-1, 2-エポキシプロパン  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6-\text{Gly}]$ 、  
 15 (Gly はグリシジル基である。)  
 2-ハーフフルオロオクチルエチルホスフェート  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m-\text{PO}-(\text{OH})_{3-m}]$ 、  
 2-ハーフフルオロデシルエチルホスフェート  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m-\text{PO}-(\text{OH})_{3-m}]$ 、  
 2-ハーフフルオロトデシルエチルホスフェート  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m-\text{PO}-(\text{OH})_{3-m}]$ 、  
 2-ハーフフルオロテトラデシルエチルホスフェート  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m-\text{PO}-(\text{OH})_{3-m}]$ 、  
 20  $(m = 1 \sim 3)$

含フッ素化合物 (B) の量は、金属アルコキシド (A) 100 重量部に対して 0.1 ~ 50 重量部、例えば、1.0 ~ 5.0 重量部であってよい。

繊維製品と反応する反応基を有する反応性基含有ポリマー (C) は、炭素-炭素二重結合および反応性基を有する単量体から得られる重合体であることが好ましい。反応性基含有ポリマー (C) における反応性基は、カルボキシル基またはその塩、水酸基、エポキシ基、リン酸基、アルコキシシラン基、イミン基、スルホン酸基、アミノ基、イソシアネート基およびブロックされたイソシアネート基からなる群から選択されたものであってよい。反応性基は、特に、カルボキシル基もしくはスルホン酸基またはその塩であってよい。反応性基含有ポリマーを構

成する単量体は、反応性基が炭素-炭素二重結合の一方の炭素に結合する単量体であってよい。反応性基含有ポリマーを構成する単量体の例は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、スチレンスルホン酸およびそのナトリウム塩などである。

- 5 反応性基含有ポリマー (C) は、ヒドロキシ芳香族スルホン酸あるいはカルボン酸とホルムアルデヒドの縮合物であってよい。

反応性基含有ポリマー (C) はステインブロック剤として機能する。

反応性基含有ポリマー (C) の量は、金属アルコキシド (A) 100 重量部に対して 0.001~10 重量部、例えば、0.25~1.0 重量部であってよい。

10

無機・有機ハイブリッド材料用組成物から、金属酸化物 (特に  $\text{MO}_2$  (M は金属原子)) 系 3 次元微細構造体 (以下、微細構造体と省略する) 中に、ポリマーを分散させた構造を有する無機・有機ハイブリッド材料が得られる。金属アルコキシド (A) は、ゾルーゲル法により加水分解および縮合して、金属酸化物 (例えば、 $\text{MO}_2$ ) 系微細構造体を形成する。金属酸化物系微細構造体中に、含フッ素化合物 (B) および反応性基含有ポリマー (C) が分散されている無機・有機ハイブリッド材料が形成される。無機・有機ハイブリッド材料は、繊維製品用処理剤として適しており、優れたステインブロック性および透明性を有し、疎水性である。金属アルコキシド (A) と重合可能なモノマー (D) との共重合体が、微細構造体中に分散されていてよい。無機・有機ハイブリッド材料は、長さ  $1\mu\text{m}$  以上の無機フィラーを含有しないことが好ましい。

15

20

25

微細構造体は共有結合により結合しており、含フッ素化合物 (B) および反応性基含有ポリマー (C) は微細構造体中で水素結合を有すると考えられる。金属アルコキシドにおける金属と、重合可能なモノマーとは、共有結合により結合していると考えられる。

金属アルコキシド (A) と共重合させる重合可能なモノマー (D) が、本発明の処理剤において存在していてよい。重合可能なモノマー (D) は、金属原子を有しないモノマーおよび/または金属原子を有するモノマーであってよい。重合可能なモノマー (D) は、ラジカル重合可能なモノマーであってよい。金属原子

を有しないモノマー (D1) の例は、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸フェニルなど  
5 である。金属原子を有するモノマー (D2) において、金属の例は、ケイ素などである。金属原子を有するモノマー (D2) の例は、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、トリエトキシシリルアミドプロピルメタクリレート、ジメチルエトキシシリルメチルメタクリレート、トリメトキシシリルアクリレートなどである。重合可能なモノマー (D) の量は、本発明の組成物中に存在する金属アルコキシド (A) 100重量部に対して0~200重量部、例えば50~100重量部であってよい。

無機・有機ハイブリッド材料は、有機成分および無機成分から形成される。有機成分は、含フッ素化合物 (B)、反応性基含有ポリマー (C) および金属原子を有しない重合可能なモノマー (D1) である。無機成分の例は、金属アルコキシド (A) および金属原子を有する重合可能なモノマー (D2) である。  
15

基材上に、無機・有機ハイブリッド材料の塗膜を形成する。基材は高分子素材であってよい。基材の形態は、例えば、フィルム、ファイバーおよび布などであってよい。無機・有機ハイブリッド材料の塗膜が、緻密層と、緻密層上に一体に形成されかつ表面全体に微細な凹凸が形成されて粗面化された凹凸層とからな  
20 っていてよい。塗膜の膜厚が0.01~100 $\mu$ mであってよい。

無機・有機ハイブリッド材料から形成される膜のヌープ硬度 (KH) は5以上である。ヌープ硬度は、例えば、6以上、特に8以上であってよい。ヌープ硬度は、寺沢式微小硬度計 (SM-2 太洋テスター製) により測定する。

無機・有機ハイブリッド材料は、水に対する接触角が100°以上であって  
25 よい。

金属アルコキシド (A)、含フッ素化合物 (B)、反応性基含有ポリマー (C) および要すれば重合可能なモノマー (D) を水性媒体中で、触媒 (例えば、酸または塩基) の存在下で、加水分解し、加水分解生成物 (すなわち、無機・有機ハイブリッド材料) を得る。加水分解生成物を媒体 (水または有機溶媒) に溶



5 解または分散し、開始剤（および要すれば架橋剤）を加えて、ハイブリッド材料／媒体混合物を得る。有機溶媒の例は、アルコール（例えば、メタノール、エタノール）、エーテル（例えば、ベンゾインメチルエーテル）、アミド（例えば、N, N-ジメチルホルムアミド）である。開始剤の例は、光開始剤（例えば、ベンゾインメチルエーテル）、過酸化物（例えば、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム）である。架橋剤の例は、ビスアクリルアミド（例えば、N, N-メチレンビスアクリルアミド）である。水に無機・有機ハイブリッド材料を分散させるために、乳化剤、pH調整剤等を使用することができる。

10 乳化剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、アルキルアリール硫酸エステル塩、アルキルりん酸エステル塩、脂肪酸塩等のアニオン系界面活性剤；アルキルアミン塩、アルキル四級アミン塩等のカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ブロック型ポリエーテル等のノニオン系界面活性剤；カルボン酸型（例えばアミノ酸型、ペタイン型等）、スルホン酸型等の両性界面活性剤等のいずれでも使用可能である。これらの乳化剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

20 さらに、処理剤中にカルボキシル基やカルボン酸等の酸性基を有する場合は、金属アルコキシド（A）、ならびに金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物（B）、および被処理物と反応する反応基を有する反応性基含有ポリマー（C）の重縮合後に、少なくとも1種の塩基性化合物を添加してpHを調節することが好ましい。また処理剤中にアミノ基やアミンイミド基等の塩基性基を有する場合は、金属アルコキシド（A）、ならびに金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物（B）、および被処理物と反応する反応基を有する反応性基含有ポリマー（C）の重縮合後に、少なくとも1種の酸性化合物を添加してpHを調節することが好ましい。さらに、処理剤中に該酸性基と該塩基性基とを有する場合は、金属アルコキシド（A）、ならびに金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物（B）、および被処理物と反応する反応基を有する反応性基含有ポリマー（C）の重縮合後に、これらの基の割合に応じて少なくとも1種の塩基性化合物あるいは少なくとも1種の酸性化合物を添加して、

25

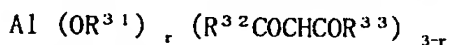
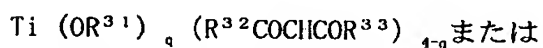
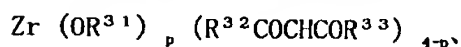
pHを調節することにより、得られた共重合体の親水性を高めて、該重合体の分散性を向上させることができる。

前記塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール等のアミン類；カセイカリ、カセイソーダ等のアルカリ金属水酸化物等を挙げることができ、また、前記酸性化合物としては、例えば、塩酸、りん酸、硫酸、硝酸等の無機酸類；ぎ酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、しゅう酸、クエン酸、アジピン酸、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の有機酸類を挙げることができる。前記pH調節時のpH値は、通常、6～10、好ましくは7～8である。

水系分散体における水系媒体は本質的に水からなるが、場合によりアルコール等の有機溶媒を数重量%程度まで含まれていてもよい。

さらに、本発明においては、下記する（E）金属キレート化合物および（F）β-ケト化合物を使用することが好ましい。

（E）金属キレート化合物は、下記の一般式：



[各一般式において、 $\text{R}^{31}$ および $\text{R}^{32}$ は相互に同一でも異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基を示し、 $\text{R}^{33}$ は炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～16のアルコキシル基を示す。]

で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1種の金属キレート化合物および/またはその部分加水分解物からなる。これらの（E）金属キレート化合物は、金属アルコキシド（A）、ならびに金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物（B）、および被処理物と反応する反応基を有する反応性基含有ポリマー（C）の重縮合時に、縮合反応を促進する作用をなすものと考えられる。

（E）金属キレート化合物を表す前記各式において、 $\text{R}^{31}$ および $\text{R}^{32}$ の炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチ

ル基、*n*-ヘキシル基等の直鎖または分岐鎖のアルキル基を挙げることができる。  
また、 $R^{33}$ の炭素数1~5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の直鎖または分岐鎖のアルキル基を挙げることができる、炭素数1~16のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ラウリル基、ステアリル基等を挙げることができる。前記各一般式中に $R^{31}$ 、 $R^{32}$ あるいは $R^{33}$ が2個以上存在する場合、それぞれ相互に同一でも異なってもよい。

このような(E)金属キレート化合物の具体例としては、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、*n*-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(*n*-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム等のジルコニウムキレート化合物；ジイソプロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム等のチタニウムキレート化合物；ジイソプロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジイソプロポキシ・アセチルアセテートアルミニウム、イソプロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、イソプロポキシ・ビス(アセチルアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセテート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、モノアセチルアセテート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物等を挙げることができる。

これらの(E)金属キレート化合物のうち、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムが好ましい。本発明において、(E)金属キレート化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

(E) 金属キレート化合物の配合割合は、金属アルコキシド (A) 100重量部に対して、通常0.01~50重量部、好ましくは0.1~50重量部、さらに好ましくは0.5~10重量部である。このような配合割合で (E) 金属キレート化合物を使用することにより、防汚性がさらに改善される。

5        また、(F)  $\beta$ -ケト化合物は、下記一般式：



[前記一般式において、 $R^{42}$ および $R^{43}$ は、(E) 金属キレート化合物を表す前記各一般式のそれぞれ $R^{32}$ および $R^{33}$ と同義である。]

10        で表される  $\beta$ -ジケトン類および/または  $\beta$ -ケトエステル類を少なくとも1種からなり、本発明の表面処理剤の保存安定性向上剤として作用するものである。即ち、 $\beta$ -ケト化合物は、水系分散体の調製時に (E) 金属キレート化合物中の金属原子に配位することにより、該金属キレート化合物による金属アルコキシド (A)、金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物 (B)、および被処理物と反応する反応基を有する反応性基含有ポリマー (C) との縮合反応の促進作用を適度に抑制し、得られる組成物の保存安定性をさらに向上させる作用をなすものと考えられる。

15        このような (F)  $\beta$ -ケト化合物の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸n-プロピル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸n-ブチル、アセト酢酸イソブチル、アセト酢酸sec-ブチル、アセト酢酸t-ブチル、2,4-ヘキサンジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、2,4-オクタンジオン、3,5-オクタンジオン、2,4-ノナンジオン、3,5-ノナンジオン、5-メチル-2,4-ヘキサンジオン等を挙げることができる。これらの

20        (F)  $\beta$ -ケト化合物のうち、特にアセチルアセトン、アセト酢酸エチルが好ましい。本発明において、(F)  $\beta$ -ケト化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。(F)  $\beta$ -ケト化合物の配合割合は、(E) 金属キレート化合物1モル当たり、2モル以上、好ましくは3~20モル、さらに好ましくは4~15モルである。

25        本発明の表面処理剤の水系分散体は、前記 (E) 金属キレート化合物および (F)  $\beta$ -ケト化合物を有していてよいが、所望により種々の他の添加剤を配合

5 することができる。即ち、繊維の防汚性を高めるために、コロイド状シリカおよび/またはコロイド状アルミナ（以下、これらをまとめて「（G）コロイド状添加剤」ともいう。）を少なくとも1種配合することができる。前記コロイド状シリカは、高純度無水ケイ酸を水および/または親水性有機溶媒中に分散した分散液であり、その平均粒径は通常、5～100nm、好ましくは10～50nmで、固形分濃度は通常、10～40重量%程度である。

10 このようなコロイド状シリカは、例えば、スノーテックス、メタノールシリカゾル、イソプロパノールシリカゾル（以上、日産化学工業（株）製）また、前記コロイド状アルミナは、水を分散媒とするpHが2.5～6の範囲のアルミナゾル、あるいは親水性有機溶媒を分散媒とするアルミナゾルであり、その平均粒径は、通常5～200nm、好ましくは10～100nmで、固形分濃度は、通常5～25重量%程度である。アルミナとしては、例えば合成アルミナ、ペーマイト、擬ペーマイト等が使用される。このようなコロイド状アルミナは、例えば、アルミナゾル-100、アルミナゾル-200、アルミナゾル-520（以上、日産化学工業（株）製）等の商品名で  
15 市販されている。本発明において、（G）コロイド状添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。（G）コロイド状添加剤の配合割合は、固形分換算で、処理剤100重量部に対して、通常30重量部以下、好ましくは20重量部以下である。

20 ハイブリッド材料／媒体混合物を基材の表面に適用した後、硬化を行ってよい。硬化は、光（例えば、UV照射）、熱（例えば、100～150℃の加熱）などによって行える。

25 本発明の無機・有機ハイブリッド材料（表面処理剤）は、従来既知の方法により基材（被処理物）に適用することができる。通常、該表面処理剤を有機溶剤または水に希釈して、被処理物（例えば、カーペット）に対して浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着させる。また、必要ならば、カーペット生地、カーペット糸を、塗布前にスチーム処理を行ってもよい。また適当な架橋剤と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。さらに、本発明の表面処理剤に他の撥水剤や撥油剤あるいは、防虫剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、帯電防止剤、塗料定着剤、防シワ剤などを添加して併用するこ

とも可能である。浸漬塗布の場合、浸漬液における無機・有機ハイブリッド材料の濃度は0.05～30重量%であってよい。スプレー塗布の場合、処理液における無機・有機ハイブリッド材料の濃度は0.1～5重量%であってよい。

5 本発明の表面処理剤で処理される物品は繊維製品であってよい。特にカーペットであることが好ましい。繊維製品としては種々の例を挙げることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などの無機繊維、あるいはこれらの混合繊維が挙げられる。

10 本発明の加工剤は、洗剤溶液、ブラッシング(機械的)に対する抵抗性に優れるので、ナイロン、ポリプロピレンのカーペットに対して好適に使用できる。

繊維製品は、繊維、糸、布等の形態のいずれであってもよい。本発明の表面処理剤でカーペットを処理する場合に、繊維または糸を表面処理剤で処理した後にカーペットを形成してもよいし、あるいは形成されたカーペットを表面処理剤で

15 処理してもよい。

本発明の表面処理剤で処理され得る被処理物は、繊維製品の他、ガラス、紙、木材、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属、石材、コンクリートおよび酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面およびプラスターなどを挙げることができる。

20 繊維製品の以外の被処理物(例えば、木材、金属、石材、プラスチック、コンクリート、ガラス)用処理剤は、金属アルコキシド、金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物、および被処理物と反応する反応基を有する反応性基含有ポリマーからなっている。

例えば、離型剤や樹脂付着防止剤として用いた場合に、金属表面に、表面自由

25 エネルギーが低く、硬い塗膜を形成し、撥水撥油性の他に、型内の内容物の離型性や樹脂との付着を防止することができる。

#### 実施例

実施例および比較例を示し本発明を具体的に説明するが、実施例は本発明を限定するものではない。

「部」は、特記しない限り、重量部を表す。

試験は、次のようにして行った。

#### ヌーブ硬度

- 5      ガラス板上に、無機・有機ハイブリッド材料の膜（厚さ1  $\mu$ m）を形成する。  
膜のヌーブ硬度を、寺沢式微小硬度計（SM-2 太洋テスター製）により測定する。

#### 撥水性

- 10      表 I に示す組成のイソプロピルアルコール／水混合液の小滴をカーペット生地表面に静かに置き、3 分後に液滴の形状を保っている液の中でのイソプロピルアルコールの最大含量で表す。

表 I

混合組成（体積比％）		
	イソプロピルアルコール	水
15	6 0	4 0
	5 0	5 0
	4 0	6 0
	3 0	7 0
	2 0	8 0
	1 0	9 0
20	0	1 0 0

#### 撥油性

- 25      撥油性は、AATCC-TM-118-1966によって、表 II に示す試験溶液を試料布の上、2ヶ所に数滴（径約4 mm）置き、30秒後の浸漬状態を観察し、浸漬を示さない試験溶液が与える撥油性の最高点を撥油性とする。

表 I I

	撥油性	試験溶液	表面張力 (dyn/cm 25℃)
	8	n-ヘプタン	20.0
	7	n-オクタン	21.8
5	6	n-デカン	23.5
	5	n-ドデカン	25.0
	4	n-テトラデカン	26.7
	3	n-ヘキサデカン	27.3
	2	ヘキサデカン 3 5 部	
10		ヌジョール 6 5 部の混合溶液	29.6
	1	ヌジョール	31.2
	0	1 に及ばないもの	—

ステインブロック (SB) 性

15 SB性の評価はAATCC-TM-175-1993に準じた以下の方法で行った。

予め、カーペット生地を11cm×11cmにカットし、恒温恒湿槽 (21℃、65%RH) に4時間以上静置させた後、酸性染料である汚染液をカーペット生地に染み込ませて汚す。

20 具体的には、上記カーペット片の加工剤処理面を上にし約1kgの荷重をかけながらリングを乗せる。このリング内に、純水1L中にRed40を100±1mg加えた後、クエン酸にてpH2.8±0.1に調製した汚染液20mlを注ぎ込み、約2kgの荷重をかけたカップにてカーペット片を5回押しつける。その後、恒温恒湿槽 (21℃、65%RH) に24時間静置させた後、流水にて汚染液が染み出さなくなるまで洗浄し、Stain scaleから目視判定によりSB性を評価する。

25 防汚性

表面処理剤で処理したカーペットについて、防汚性をAATCC-TM-123-1995に準じ以下の方法で評価した。

予め、カーペット生地を5.5cm×8cmにカットし、恒温恒湿槽 (21℃、65%RH) に4時間以上静置させた後、十分に乾燥させた下記組成のドライソイルを付着させ汚す。



具体的には、上記のカーペット片の処理面を上にし、ボールミル内部に5枚貼付け、カーペット片の表面積1cm<sup>2</sup>あたり、0.031gのドライソイル（カーペット5枚の場合はドライソイルを6.82g）とセラミックボール（直径2.0cm）50ヶをボールミルにいれ、80rpmで7分30秒回転させることでカーペット片表面に均一にドライソイルを付着させる。ここで使用するボールミルは円筒状で、内部底辺の直径12.0cm、高さ9.5cmである。その後、

5 付着した過剰のドライソイルを家庭用電気掃除機で徹底的に吸引し、色彩色差計（ミノタCR-310）を用いてカーペット表面の色差（ $\Delta E$ ）を測定し、次式により防汚率を求める。

$$\text{防汚率(\%)} = 100 \times (\Delta E_n - \Delta E_{Tn}) / \Delta E_n$$

10  $\Delta E_n$ ：未処理カーペットの防汚試験後の色差

$\Delta E_{Tn}$ ：表面処理剤処理カーペットの防汚試験後の色差

(nはクリーニング回数)

ドライソイルの組成は次のとおりである。

15 表 I I I

成 分	重量比(%)
ピートモス	38.4
セメント	18
カオリン	18
20 シリカ	18
カーボンブラック	1.15
酸化鉄(III)	0.30
ヌジョール	6.25

Lab値はL:25-31、a:2.3-2.6、b:4.2-4.8である。

25

### F分残存率

表面処理剤で処理したカーペットについてF分残存率を以下の方法で、求める。クリーニング前後のカーペットを200mg採取し、酸素フラスコ燃焼法にてF<sup>-</sup>（フッ素イオン）を吸収液である水に吸収させる。次に、フッ素イオン電極

法により $F^-$ （フッ素イオン）を算出し、F分残存率を求める。

### クリーニング方法

表面処理剤で処理したカーペット生地を、AATCC-TM-138-1992の方法に準じてクリーニングする。クリーニングの詳細は以下の通りである。

- 5 11cm×11cmにカットしたカーペット片表面を50℃の流水で1分間洗い流し、マングル（圧力5mg/cm<sup>2</sup>）で絞る。カーペット片をJIS L1023-1992記載のクリーニング試験機（STAIN & CLEANING TESTER：YOSHIDA SEIKI SEISAKUSYO製）の試験台に載せ固定し、回転ブラシがカーペットパイルを擦るようにセットする。50℃に温調したラウリル硫酸ナトリウム（SLS）1%水溶液（NaOH水溶液でpH8に調整）5.6mlをピペットでカーペットに注ぎ、回転ブラシと試験台を回転させ、カーペットをクリーニングする。試験台が正方向に5回転、逆方向に5回転、更に正方向に5回転、逆方向に5回転（この間は回転ブラシがカーペットを擦りつづける）する操作を、クリーニング1回とする。

- 15 クリーニング試験において、クリーニング操作を5回繰り返す。但し、SLS1%水溶液は追加しない。

なお、試験台の回転数は20rpm、ブラシの回転数は240rpmとし、クリーニング試験機のバキューム、水噴射ノズルは使用しない。

カーペットを50℃の流水で、徹底的に濯ぎ、マングルで絞り、105℃で30分間熱風乾燥器内で乾燥させてクリーニング終了とする。

### 20 合成例1

- 25 攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた100mlフラスコで、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン [ $CH_2=CH(CH_3)-(C=O)-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ ]（TMSM）（信越化学製）15部とテトラエトキシシラン [ $Si(OCH_2CH_3)_4$ ]（TEOS）（信越化学製）15部に、10重量%のスルファミン酸水溶液にてpH2.0に調整した固形分濃度0.5重量%のポリメタクリル酸（PMA）水溶液（3M製ステインブロッカ剤FX-668F）15部とヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリエトキシシラン [ $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2-Si(OCH_2CH_3)_3$ ]（含フッ素化合物）（信越化学製）1.5部およびメタクリル酸メチル（MMA）5部を添加

し室温で1時間攪拌しながら、加水分解と重縮合反応をさせた。得られた化合物を生成物1とした。

#### 合成例2

5 合成例1において、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリエトキシシラン1.5部の代わりに、2-(パーフルオロオクチル)エタノール  $[F(CH_2)_8CH_2CH_2OH]$  1.5部を用いた以外は合成例1と全く同じ方法で生成物2を調製した。

#### 比較合成例1

10 合成例1において3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.5部およびテトラエトキシシラン1.5部の代わりに、メタクリル酸3.0部を用いた以外は合成例1と全く同じ方法で生成物3を調製した。

#### 比較合成例2

15 合成例1においてヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリエトキシシラン1.5部の代わりにn-デシルトリエトキシシラン1.5部を、また固形分濃度0.5重量%のポリメタクリル酸水溶液1.5部の代わりに固形分濃度0.5重量%のポリメタクリル酸メチルのアセトン/水混合溶液1.5部を使用した以外は合成例1と全く同じ方法で生成物4を調製した。

#### 製造例1

生成物1/MMA架橋前駆体の調製(溶液A)

20 合成例1で得られた生成物1、メタノール、ベンゾインメチルエーテル、N,N-メチレンビスアクリルアミドを表Aに示す量で混合し生成物1/MMA架橋前駆体(溶液A)を調製した。

#### 製造例2

生成物2/MMA架橋前駆体の調製(溶液B)

25 製造例1で用いられた生成物1の代わりに、生成物2を用いた以外は製造例1と全く同じ方法で生成物2/MMA架橋前駆体(溶液B)を得た。

#### 製造例3

生成物1/MMA共重合体の重合(溶液C)

合成例1で得られた生成物1、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を表

Aに示す量で混合し混合液を調製した。

この混合液を加熱溶解させた後、還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた1 L四つ口フラスコに入れ、窒素置換を行い溶存酸素を除去した。次に、開始剤である過硫酸アンモニウム（APS）を表Aに示す量で仕込んだ。攪拌下、60℃で8時間共重合反応を行わせて共重合体（溶液C）を得た。共重合体のガラス転移点は110℃であった。

#### 製造例4

生成物2/MMA共重合体の重合（溶液D）

製造例3で用いられた生成物1の代わりに、生成物2を用いた以外は製造例3と全く同じ方法で共重合体（溶液D）を得た。共重合体のガラス転移点は108℃であった。

#### 製造例5

生成物1/MMA共重合体の重合（エマルションA）

合成例1で得られた生成物1、純水、n-ラウリルメルカプタン（LSH）、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム（ハイテノールN-17、アニオン性乳化剤）、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（ノニオンHS-220、ノニオン性乳化剤）、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（ノニオンLT-221、ノニオン性乳化剤）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（DPM）を表Aに示す量で混合し混合液を調製した。

この混合液を加熱溶解させた後、超音波乳化機で乳化し、得られた乳化液を、還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた1 L四つ口フラスコに入れ、窒素置換を行い溶存酸素を除去した。次に、開始剤である過硫酸アンモニウム（APS）を表Aに示す量で仕込んだ。攪拌下、60℃で8時間共重合反応を行い、共重合体（エマルションA）を得た。共重合体のガラス転移点は109℃であった。

#### 製造例6

生成物2/MMA共重合体の重合（エマルションB）

製造例5で用いられた生成物1の代わりに、生成物2を用いた以外は製造例5

と全く同じ方法で共重合体（エマルションB）を得た。共重合体のガラス転移点は108℃であった。

比較製造例 1

生成物3/MMA架橋前駆体の調製（溶液E）

- 5 製造例1で用いられた生成物1の代わりに、生成物3を用いた以外は製造例1と全く同じ方法で生成物3/MMA架橋前駆体（溶液E）を得た。

比較製造例 2

生成物4/MMA架橋前駆体の調製（溶液F）

- 10 製造例1で用いられた生成物1の代わりに、生成物4を用いた以外は製造例1と全く同じ方法で生成物4/MMA架橋前駆体（溶液F）を得た。

比較製造例 3

生成物3/MMA共重合体の重合（溶液G）

- 15 製造例3で用いられた生成物1の代わりに、生成物3を用いた以外は製造例3と全く同じ方法で共重合体（溶液G）を得た。共重合体のガラス転移点は165℃であった。

比較製造例 4

生成物4/MMA共重合体の重合（溶液H）

- 20 製造例3で用いられた生成物1の代わりに、生成物4を用いた以外は製造例3と全く同じ方法で共重合体（溶液H）を得た。

比較製造例 5

生成物3/MMA共重合体の重合（エマルションC）

- 25 製造例5で用いられた生成物1の代わりに、生成物3を用いた以外は製造例5と全く同じ方法で共重合体（エマルションC）を得た。

比較製造例 6

- 25 生成物4/MMA共重合体の重合（エマルションD）

製造例5で用いられた生成物1の代わりに、生成物4を用いた以外は製造例5と全く同じ方法で共重合体（エマルションD）を得た。

製造例1～6および比較製造例1～6において使用した物質の種類と量を表Aに示す。

表A

	製 造 例						比 較 製 造 例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
DPM	—	—	—	—	30	30	—	—	—	—	30	30
純水	—	—	—	—	401.3	401.3	—	—	—	—	401.3	401.3
LSH	—	—	—	—	3	3	—	—	—	—	3	3
N-17	—	—	—	—	4.5	4.5	—	—	—	—	4.5	4.5
HS-220	—	—	—	—	6	6	—	—	—	—	6	6
LT-221	—	—	—	—	4.5	4.5	—	—	—	—	4.5	4.5
APS	—	—	0.75	0.75	0.75	0.75	—	—	0.75	0.75	0.75	0.75
生成物1	90	—	90	—	90	—	—	—	—	—	—	—
生成物2	—	90	—	90	—	90	—	—	—	—	—	—
生成物3	—	—	—	—	—	—	90	—	90	—	90	—
生成物4	—	—	—	—	—	—	—	90	—	90	—	90
DMF	—	—	450	450	—	—	—	—	—	450	450	—
メタノール	450	450	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ベンゾイルアセトール	0.75	0.75	—	—	—	—	450	450	—	—	—	—
メチルセステクアミド	4	4	—	—	—	—	0.75	0.75	—	—	—	—
	4	4	—	—	—	—	4	4	—	—	—	—

### 実施例 1

製造例 1 で調製した溶液 A をメタノールで希釈して固形分 3 重量%の処理液を調製した。

5 該処理液をナイロン製パイルカーペット生地（ブルー未バックング品）にフッ素分濃度 400 ppm になるようにスプレー塗装し、超高压水銀灯にて 10 分間 UV 照射した。処理液における固形分に含まれる化合物を表 B に示す。クリーニング前後で、撥水性、撥油性、ステインブロック性および防汚性評価を行った。

一方、該処理液を用いて、ガラス板上に膜を形成した。膜のヌープ硬度を測定した。

10 結果を表 C に示す。

### 実施例 2

製造例 2 で調製した溶液 B をメタノールで希釈して固形分 3 重量%の処理液を調製した。これを実施例 1 と同様に評価した。

結果を表 C に示す。

### 実施例 3

15 製造例 3 で得た溶液 C を N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) で希釈して固形分 3 重量%の処理液を調製した。これをナイロン製パイルカーペット生地（ブルー未バックング品）にフッ素分濃度 400 ppm になるようにスプレー塗装し、130℃で 10 分間加熱乾燥した。クリーニング前後で撥水性、撥油性、ステインブロック性および防汚性評価を行った。一方、処理液から形成した膜のヌープ硬度を測定した。

20 結果を表 C に示す。

### 実施例 4

25 製造例 4 で得た溶液 D を N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) で希釈して固形分 3 重量%の処理液を調製した。これを実施例 3 と同様に評価した。

結果を表 C に示す。

### 実施例 5

製造例 5 で得たエマルション A を純水で希釈して固形分 3 重量%の処理液を調製した。処理液をナイロン製パイルカーペット生地（ブルー未バックング品）に

フッ素分濃度 400 ppm になるようにスプレー塗装し、130℃で10分間加熱乾燥した。クリーニング前後で撥水性、撥油性、ステインブロック性および防汚性の評価を行った。

一方、処理液から形成した膜のヌープ硬度を測定した。

5 結果を表Cに示す。

#### 実施例 6

製造例 6 で得たエマルション B を純水で希釈して固形分 3 重量%の処理液を調製した。これを実施例 5 と同様に評価した。

結果を表Cに示す。

10 比較例 1 および 2

比較製造例 1 および 2 で得たそれぞれの溶液をメタノールで希釈して固形分 3 重量%の処理液を調製した。これを実施例 1 と同様に評価した。

結果を表Cに示す。

#### 比較例 3 および 4

15 比較製造例 3 および 4 で得たそれぞれの溶液を N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) で希釈して固形分 3 重量%の処理液を調製した。これを実施例 3 と同様に評価した。

結果を表Cに示す。

#### 比較例 5 および 6

20 比較製造例 5 および 6 で得たそれぞれのエマルションを純水で希釈して固形分 3 重量%の処理液を調製した。これを実施例 5 と同様に評価した。

結果を表Cに示す。



表 B

		実 施 例						比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
無機成分	TMSM	○	○	○	○	○	○	—	○	—	○	—	○
	TEOS	○	○	○	○	○	○	—	○	—	○	—	○
有機成分	PMA	○	○	○	○	○	○	○	—	○	—	○	—
	含フッ素化合物	○	○	○	○	○	○	○	—	○	—	○	—
	MMA	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
架橋剤		○	○	—	—	—	—	○	○	—	—	—	—
乳化剤		—	—	—	—	○	○	—	—	—	—	○	○

表C

		実 施 例						比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
クリーニング前	撥水性	50	50	50	50	50	50	30	0	30	0	30	0
	撥油性	3	3	3	3	3	3	2	0	2	0	2	0
	S B 性	10	10	10	10	10	10	10	3	10	3	10	3
	防汚率 (%)	80	80	77	77	77	77	43	29	37	20	37	20
クリーニング後 (5回クリーニング)	撥水性	50	50	50	50	50	50	0	0	0	0	0	0
	撥油性	3	3	3	3	3	3	0	0	0	0	0	0
	S B 性	10	10	10	10	10	10	10	0	10	0	10	0
	防汚率 (%)	77	77	74	74	74	74	14	0	14	0	14	0
F 分残存率 (%)		95	95	95	95	95	95	5	-	5	-	5	-
ヌーブ硬度		33	33	30	30	28	28	22	33	10	30	10	29

発明の効果

本発明によれば、クリーニング前後に十分な撥水撥油性、ステインブロック性および防汚性を維持し、耐久性を与える無機・有機ハイブリッド材料からなる表面処理剤が得られる。

## 請 求 の 範 囲

1. カーペット用繊維に処理した際に、処理繊維が下記特性（１）および  
5 （２）を有する表面処理剤：
- （１）AATCC-TM-175-1993に準じたステインブロック試験に  
おいて、ステインブロック性が８以上、および
- （２）表面処理剤のヌープ硬度（KH）が５以上。
2. （A）金属アルコキシド、  
10 （B）金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物、および  
（C）被処理物と反応する反応基を有する反応性基含有ポリマー  
からなる表面処理剤。
3. 金属アルコキシドのアルコキシ基数が１～１２である請求項２に記載の  
処理剤。
- 15 4. 金属アルコキシド（A）の金属がSi, Ti, Al, Zr, SnおよびFeからなる  
群から選択されたものである請求項２に記載の処理剤。
5. 含フッ素化合物（B）の官能基が、カルボキシル基もしくはその塩、ス  
ルホン酸基もしくはその塩、水酸基、エポキシ基、リン酸基、アルコキシシラン  
基、ハロゲン化シリル基、イソシアネートおよびブロックされたイソシアネート  
20 基からなる群から選択された反応性基である請求項２に記載の処理剤。
6. 反応性基含有ポリマー（C）の反応性基が、カルボキシル基またはその  
塩、水酸基、エポキシ基、リン酸基、アルコキシシラン基、イミン基、スルホン  
酸基、アミノ基、イソシアネート基およびブロックされたイソシアネート基から  
なる群から選択された反応性基である請求項２に記載の処理剤。
- 25 7. 反応性基含有ポリマー（C）が、
- （i）カルボキシル基またはその塩、水酸基、エポキシ基、リン酸基、アルコキ  
シシラン基、イミン基、スルホン酸基、アミノ基、イソシアネート基およびブロ  
ックされたイソシアネート基からなる群から選択された反応性基、および
- （ii）フルオロアルキル基

を有する重合体である請求項 2 に記載の処理剤。

8. 処理剤で処理される被処理物が繊維製品、木材、金属、石材、プラスチック、コンクリート、ガラスである請求項 2 に記載の処理剤。

9. (A) 金属アルコキシド、
- 5 (B) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物、および
- (C) 被処理物と反応する反応基を有する反応性基含有ポリマー
- からなる無機・有機ハイブリッド材料用組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01170

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> D06M13/144

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> D06M13/144, C09K3/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-157335, A (Toyota Motor Corporation et al.), 20 June, 1995 (20.06.95), Full text (Family: none)	1-9
A	JP, 7-257942, A (AISIN SEIKI CO., LTD. et al.), 09 October, 1995 (09.10.95), Full text (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 April, 2000 (19.04.00)Date of mailing of the international search report  
02.05.00Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/01170

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> D06M13/144		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> D06M13/144, C09K3/18		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 7-157335, A (トヨタ自動車株式会社 他1名) 20. 6月. 1995 (20. 06. 95) 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP, 7-257942, A (アイシン精機株式会社 他1名) 9. 10月. 1995 (09. 10. 95) 全文 (ファミリーなし)	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
19. 04. 00	02.05.00	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 庸子	4S 9829
	電話番号 03-3581-1101 内線 3473	